

**CLIPPEDIMAGE= JP410256666A**

**PAT-NO: JP410256666A**

**DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10256666 A**

**TITLE: CRYSTAL GROWTH METHOD OF NITRIDE BASED COMPOUND  
SEMICONDUCTOR AND  
SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT**

**PUBN-DATE: September 25, 1998**

**INVENTOR-INFORMATION:**

**NAME**

**UCHIDA, KENJI**

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

**NAME**

**HITACHI LTD**

**COUNTRY**

**N/A**

**APPL-NO: JP09058798**

**APPL-DATE: March 13, 1997**

**INT-CL\_(IPC): H01S003/18; H01L021/205 ; H01L033/00**

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve flatness of the surface of a buffer layer, by forming a multilayered film structure of an amorphous buffer layer on a substrate, and epitaxially growing nitride based compound semiconductor crystal on the buffer layer surface.

**SOLUTION:** An N-GaN contact layer 4, N-GaN 5, an undoped multiple quantum well active layer 11, and a P-GaN clad layer 7 are grown again in order on N-GaN buffer layers 2, 3. After an etching mask is formed on the P-GaN clad layer 7, a waveguide structure 12 is formed. The etching mask is used as a mask for selective growth, and an N-GaN current constriction layer 13 is selectively formed. The etching mask is eliminated, and buried growth is performed by the P-GaN contact layer 8. After etching is performed as far as a part of the N-GaN contact layer 4, and a P side electrode 9 and an N side electrode 10 are formed, a resonator is formed and made a chip. Finally a lower film 14 and a high reflectivity film 15 are formed.

*index-guided  
Fig 3 GaN CB*

**C PYRIGHT: (C)1998,JP**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-256666

(43)公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

33/00

33/00

C

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平9-58798

(22)出願日

平成9年(1997) 3月13日

(71)出願人

000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者

内田 憲治

東京都国分寺市東壺ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74)代理人

弁理士 小川 勝男

(54)【発明の名称】 窒化物系化合物半導体の結晶成長方法及び半導体発光素子

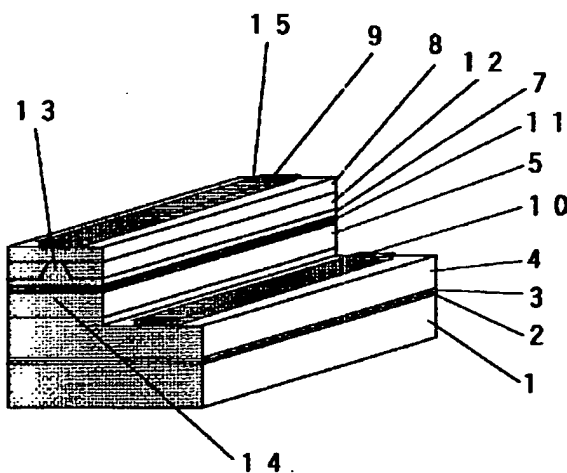
(57)【要約】

【課題】 窒化物系化合物半導体層のエピタキシャル成長の下地として結晶基板上に形成される窒化物系化合物半導体バッファ層の表面平坦性を向上させて、エピタキシャル成長の結晶核を高密度且つ均一に形成すること。

【解決手段】 非晶質バッファ層を成長温度を変えて形成した多層膜構造とする。即ち、結晶基板上に形成される第1のバッファ層の成長温度に対し、第1のバッファ層上に形成される第2のバッファ層の成長温度を低くする。このように成長されるバッファ層及びその上に積層される窒化物系化合物半導体層の組成を、 $(Al_xGa_{1-x})_{1-y}In_yN$  (但し、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ) とし、バッファ層上に積層された窒化物系化合物半導体層を以て発光ダイオード又はレーザダイオードを構成する。

【効果】 上述の窒化物系化合物半導体層の結晶欠陥密度低減により、発光ダイオードやレーザ素子の発光効率が向上した。

図 3



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に順次、少なくとも第1および第2のバッファ層から成る多層膜構造としたバッファ層を形成後、上記バッファ層上に窒化物系化合物半導体を結晶成長することを特徴とする窒化物系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項2】上記に第1および第2のバッファ層の夫々の成長温度 $T_1$ 、 $T_2$ は、 $T_1 > T_2$ と設定することを特徴とする請求項1に記載の窒化物系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項3】上記バッファ層および上記半導体層の組成は、 $Al_xGa_{1-x})_{1-y}In_yN$  (但し、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ) として示されることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の窒化物系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項4】結晶基体と該結晶基体上に第1の窒化物系化合物半導体層、第2の窒化物系化合物半導体層、第3の窒化物系化合物半導体層をこの順で積層した領域とを含み、上記第1の窒化物系化合物半導体層に存在する転位密度は上記第2の窒化物系化合物半導体層より高く且つ該第2の窒化物系化合物半導体層に存在する転位密度は上記第3の窒化物系化合物半導体層より高いことを特徴とする半導体発光素子。

【請求項5】結晶基体と該結晶基体上に形成された窒化物系化合物半導体からなる半導体領域と該半導体領域上に形成された窒化物系化合物半導体層を含めて構成され、上記半導体領域の上記結晶基体との界面に接する部分における転位密度は該半導体領域の上記窒化物系化合物半導体層に接する部分における転位密度より高いことを特徴とする半導体発光素子。

【請求項6】上記窒化物系化合物半導体層は、該窒化物系化合物半導体層上に形成された少なくとも1層の窒化物系化合物半導体層とともにp-n接合を備えて発光ダイオード構造を構成することを特徴とする請求項5に記載の半導体発光素子。

【請求項7】上記窒化物系化合物半導体層上に更に窒化物系化合物半導体層を成長させてなる積層構造を有し、該積層構造内にはレーザ光発振用の共振器が形成されていることを特徴とする請求項5に記載の半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Al、Ga、In等のIII族元素とN、P、As、Sb等のV族元素とからなるIII-V族化合物半導体のうち、構成元素として少なくとも窒素(N)元素を含む半導体材料(以下、本明細書中にて「窒化物系化合物半導体」と呼ぶ)の結晶成長方法に関し、特に半導体発光素子を製造するに好適な高品質なエピタキシャル層を結晶成長する方法及びこれを応用した半導体発光素子の製造方法に係わる。また本発明は、紫

外領域から可視領域に亘る範囲のいずれかの波長の自然放出发光を利用した発光ダイオード及び誘導放光を利用する半導体レーザ素子構造等に好適な半導体発光素子(窒化物系化合物半導体発光素子)の構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】GaNを中心としたAlN、InN結晶から成る $(Al_xGa_{1-x})_{1-y}In_yN$ 窒化物系化合物半導体四元混晶は、室温で約3.4 eVから6.2 eVのバンドギャップエネルギーを有し、且つ、全ての組成領域において直接遷移型であることから、次世代の短波長発光素子材料として有望である。しかし、これら窒化物系化合物半導体は、同様なIII-V族化合物半導体であるGaAs、InP等と比べ、格子整合する良質な基板結晶が無い。

【0003】窒化物系化合物半導体は、ウルツ鉱型(六方晶系)の結晶構造を有する点で、閃亜鉛鉱型(立方晶系)の結晶構造を有するGaAs、InP等と異なる。現在、窒化物系化合物半導体の結晶成長では、同様な六方晶構造を有するサファイア結晶が主に基板として用いられている。しかし、(0001)面のサファイア基板とGaN結晶間では、約16%近くもの格子不整合が存在する。このため、サファイア基板上へ窒化物系化合物半導体層を成長しても良質なエピタキシャル膜を得ることは非常に困難であった。

【0004】これに対し、基板上に低い成長温度でバッファ層となる結晶を形成した後に、窒化物系化合物半導体を高温にて成長する2段階法が提案された(S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 誌, Vol. 30, pp. L1705 (1991年)及び特開平4-297023号公報参照)。後者の公報は、窒化物系化合物半導体からなる上述のバッファ層を200℃から900℃の成長温度で形成せねばならないことを教示するが、また好適な成長温度として600℃を例示し、この条件でバッファ層が多結晶状態で形成されることを開示する。このような知見に基づき、サファイア基板上に約600度の低温で非晶質又は多結晶のGaNバッファ層を形成後、約1000度の高温まで昇温してバッファ層上に窒化物系化合物半導体層を成長する方法が採用されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述のバッファ層を形成する技術には次の問題がある。低温で形成したGaNバッファ層は、非晶質、又は多結晶、或いは両者が混在した構造(換言すれば、単結晶以外の構造)を有する。バッファ層上に窒化物系化合物半導体層を成長させる段階では、上述のようにバッファ層も900℃以上に加熱されるため、当該層内にて再結晶化が始まる。上述のように、窒化物系化合物半導体結晶の格子定数は、基板の結晶の格子定数と異なるため、バッファ層が単結晶化しても基板との間に大きな格子間歪みが生じる。このため、再結晶化されたバッファ層は基板結晶に対し配

向性が低い、いわば非晶質な状態となり（まともな単結晶とならず）、その表面の平坦性は著しく低下する。

【0006】バッファ層の表面平坦性の低下は、その表面上に窒化物系化合物半導体エピタキシャル層を成長させる初期過程において、エピタキシャル成長に重要な結晶核を低密度化し、また不均一化させる。さらには、エピタキシャル成長のために供給される原料種のバッファ層表面上での拡散を阻害する。この結果、基板結晶軸に対して、エピタキシャル層の配向性が乱れ、その表面モフォロジが不均一になるという問題があった。また、こ

のようなバッファ層の表面状態の悪化は、急峻な界面平坦性が要求される量子井戸構造の作製時にも大きな問題となる。

【0007】本発明が解決すべき課題は、上述のバッファ層の表面平坦性が、当該バッファ層の再結晶化に伴い劣化する問題を解消し、さらに当該表面平坦性を向上させることであり、その目的は良質な窒化物系化合物半導体結晶のエピタキシャル成長を実現することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は基板上に低温で成長する非晶質なバッファ層を多層膜構造とし、当該バッファ層の表面平坦性を向上させて、その表面上に良質な窒化物系化合物半導体結晶をエピタキシャル成長させる。

【0009】ここで、本発明の説明における「非晶質」なる用語の定義を予め明らかにしておく。この説明における非晶質状態の領域とは、領域全体に亘りガラスのように原子配列に規則性が見出せない状態に限定されず、例えば、領域中に細かい結晶粒（単結晶の塊）が存在する状態や、当該結晶粒の集合体として領域が形成される状態（所謂多結晶状態）を含める。この定義は、例えば電子線回折等による多結晶状態の領域の回折パターンが、当該領域に存在する結晶粒の寸法が微小になり且つ夫々の結晶軸の配向がランダムであると非晶質に酷似する事実を鑑みたものである。例えば、以下の説明にある「より非晶質な状態」とは「結晶粒の平均的な寸法がより小さく（微小に）なる状態」と捉えて頂きたい。また、以下の説明においても、上述のとおりAl, Ga, In等のIII族元素とN, P, As, Sb等のV族元素とからなるIII-V族化合物半導体のうち、構成元素として少なくとも窒素（N）元素を含む半導体材料を便宜的に「窒化物系化合物半導体」と称する。

【0010】再び、本発明の説明に戻る。本発明において、具体的に講じられる手段は以下のとおりである。第1の手段として、基板上に形成するバッファ層は、少なくとも第1および第2のバッファ層を備えた多層膜構造とする。第2の手段として、第2のバッファ層の成長温度 $T_2$ を第1のバッファ層の成長温度 $T_1$ よりも低く（ $T_1 > T_2$ ）設定する。第3として、これらバッファ層および窒化物系化合物半導体層は、 $(Al_xGa_{1-x})$

$1-yIn_yN$ （但し、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）とする。そして第4、5の手段として、これらのバッファ層上に形成した窒化物系化合物半導体層を以て、発光ダイオードまたはレーザダイオード素子構造を構成する。

【0011】まず、第1の手段であるバッファ層を多層膜構造とすることで、従来技術である単膜バッファ層の表面状態に比べ、その平坦性を向上させることができる。これは、第2の手段である、第2のバッファ層の成長を第1のバッファ層よりも低い温度で行うことによって達成できる。第1のバッファ層は、成長温度が高いために基板結晶への配向性が強く、さらに基板との大きな格子不整合を反映して、その表面状態は悪化する。これに対し、第2のバッファ層は、その成長温度を第1のバッファ層よりも低くすることによって、その配向性を弱くすることができる。つまり、第2のバッファ層の結晶性を低下させ、より非晶質な状態とする。このような第2のバッファ層は、表面平坦性が低い第1のバッファ層の表面状態を改善する作用がある。この結果、昇温後のバッファ層における結晶核密度を高く、且つ、均一に形成でき、良質な窒化物系化合物半導体層をエピタキシャル成長することができる。この結晶核形成の均一化は、結晶欠陥の密度を従来技術よりも低減させる効果もある。

【0012】以上に対し、本発明とは逆に、第2のバッファ層の成長温度を第1のバッファ層よりも高くした場合には、基板とバッファ層の界面よりもバッファ層表面での配向性が強くなる。つまり、バッファ層を多層膜構造としても、その表面状態は悪化し、結晶核の形成が不均一となる。その結果、良質な窒化物系化合物半導体層をエピタキシャル成長することはできない。

【0013】以上に記した本発明の根拠に関し、ある限定された局面から捉えた半導体光素子の製造プロセスに係る現象に対する発明者の考察を交えて以下に具体的な説明を記す。

【0014】まず、本発明者が認識した「転位の問題」について述べる。結晶基体（単結晶の基板又はその上にエピタキシャル成長された単結晶膜）上に200℃から900℃の範囲の成長温度で形成された窒化物系化合物半導体膜（バッファ層）は、非晶質状態で形成される。当該非晶質半導体膜に含まれる結晶粒の平均的な寸法（例えば、粒径）は、成長温度の上昇に従い大きくなる。そして、結晶粒が大きくなるほど再結晶工程による単結晶膜形成に要する時間も短くなる。再結晶工程において非晶質半導体層は、これが形成される結晶基体の結晶軸の配向に上述の結晶粒が律せられ且つ結晶粒同志が合体することで単結晶化するものと考えられる。しかし、結晶基体の格子定数とバッファ層を構成する材料が結晶化した際に有する「本来の格子定数」とに隔たりがあると、単結晶化したバッファ層中には多くの転位（ミスフィット転位等）が発生する。転位は、結晶基体とバッファ層と

の界面に接する領域における単結晶化を起点に、単結晶化がバッファ層上面に向けて進行するに伴い、当該界面からバッファ層上面に向けて延伸する。従って、バッファ層上面に成長される窒化物系化合物半導体結晶の転位を防ぐには、当該窒化物系化合物半導体の結晶成長をバッファ層上面に転位が到達する前に開始させることが重要である。

【0015】次に、本発明者が認識した「界面の安定性の問題」について述べる。窒化物系化合物半導体からなるバッファ層の成長温度を低くする場合、結晶基体に安定に形成されるかが問題となる。この問題は上述の公報でも指摘されているが、本発明者は更に成長温度200℃以上の条件においても検討を加えた。即ち、窒化物系化合物半導体の結晶成長に採用される結晶基板として、現在サファイア( $Al_2O_3$ )、酸化亜鉛( $ZnO$ )、炭化珪素( $SiC$ )等の六方晶系の結晶構造を有する材料が採用されている。これらの構成元素及び組成からみて明らかのように、結晶基板と窒化物系化合物半導体は異なる材料である。従って、窒化物系化合物半導体同志をヘテロ接合させる場合に比べて、界面における結晶基板の構成原子と窒化物系化合物半導体の構成原子との結合の安定性に十分な配慮を要する。本発明者は、バッファ層の成長温度は配慮されるべきパラメータの一つであり、また結晶粒の寸法による非晶質層の堅牢性(堅さ)も考慮すべきパラメータの一つであると認識した。

【0016】さらに、本発明者が認識した「バッファ層上面の平坦性の問題」について述べる。本発明者は、バッファ層に含まれる結晶粒がある程度の大きさになると、当該バッファ層の上面に形成した凹凸が、当該上面における窒化物系化合物半導体結晶の成長に悪影響を及ぼすことを見出した。即ち、窒化物系化合物半導体結晶を構成すべくバッファ層上面に供給されるIII族元素及びV族元素の各原子が凹部に局在し易くなるため、これらの原子により形成される結晶核(窒化物系化合物半導体の結晶成長の種)がバッファ層上面にて均一に分布しなくなり、その結果、結晶成長が不均一なものとなる。900℃以上の高温を要する窒化物系化合物半導体の結晶成長条件では、バッファ層の結晶粒を核とした単結晶化の進行がバッファ層上面の凹凸を更に助長するため、窒化物系化合物半導体の不均一な結晶成長の問題は更に深刻になる。

【0017】以上の問題点を考慮し、本発明者はバッファ層を、結晶基体上に結晶粒の平均的な大きさが異なる少なくとも2層の窒化物系化合物半導体の非晶質層(但し、再結晶工程前の状態)で形成することを着想した。そして、結晶基体上に形成される第1のバッファ層に含まれる結晶粒の平均的な寸法が、第1のバッファ層上に形成される第2のバッファ層に含まれる結晶粒の平均的な寸法より大きい条件を満たすときに、次の作用が現れることを見出した。

【0018】まず、第1の作用として、第2のバッファ層の結晶粒の大きさを適度に抑え、第2のバッファ層上面の凹凸の度合いはかなり軽減され、当該上面における窒化物系化合物半導体結晶の成長が実質上均一に行われることを見出した。この現象は、第2のバッファ層上に更に別のバッファ層を設けても認められた。これは、第2のバッファ層に含まれる結晶粒が十分小さいため、第1のバッファ層上面の凹部を埋込んでなめらかな表面を形成し、また加熱時においても第2のバッファ層における単結晶化の進行が遅いため第1のバッファ層上面の凹凸の増長を十分吸収できることによるものと考えられる。

【0019】第2の作用として、第2のバッファ層上又はその上に形成された別のバッファ層上に成長される窒化物系化合物半導体結晶の転位が低減できることを見出した。これも、第2のバッファ層に含まれる結晶粒を第1のバッファ層のそれより小さくしたことによる、第2のバッファ層の単結晶化の遅延によるものと考えられる。ここに記す第2のバッファ層の単結晶化の遅延とは、特に第1のバッファ層との界面に接した領域の結晶粒を核に第2のバッファ層の上面に向けて進む単結晶化の遅延を指す。

【0020】窒化物系化合物半導体からなる双方のバッファ層の単結晶化、即ち昇温時における再結晶工程は、ともにバッファ層内に存在する結晶粒を核として進行する。第1のバッファ層では、結晶粒が大きいので単結晶化も速い。このため、結晶基体と接して存在する結晶粒を核とする、いわば結晶基体の配向や格子定数の影響を受けた単結晶領域は第1のバッファ層上面に到達しやすく、また当該単結晶領域と上面近傍に存在する結晶粒を核として単結晶化される領域とが合体する際の衝撃も大きいものと予想される。従って、第1のバッファ層内において転位は結晶基体との界面を起点にその上面に向けて延伸し易くなる。

【0021】これに対し、第2のバッファ層では、結晶粒が小さいため単結晶化も遅い。また、再結晶工程の初期にて第1のバッファ層との界面に接して存在する結晶粒を核とする単結晶化でさえも、結晶基体の配向や格子定数の影響を受けずに窒化物系化合物半導体の本来有する結晶構造を以て進行する。さらに、結晶粒毎に形成される単結晶領域の合体も緩やかとなる。このため、第1のバッファ層との界面に近い領域で転位を継承するも、これが第2のバッファ層の上面に到達する確率をかなり低減できる。従って、第2のバッファ層の上面付近における単結晶化に対する結晶基体の影響が低減され、その結果、第2のバッファ層上面に成長する窒化物系化合物半導体結晶の転位が低減されるのである(上記第2の作用)。

【0022】上述の2つの作用を具現化する一つの手段として、第1のバッファ層及び第2のバッファ層の成長温度

を変えることが上げられる。成長温度の具体的な値は、その他の成長条件により若干の変動を受けるが、望ましき一例として、第1のバッファ層の成長温度 $T_1$ を $550^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 650^{\circ}\text{C}$ 、第2のバッファ層の成長温度 $T_2$ を $50^{\circ}\text{C} \leq T_2 \leq 550^{\circ}\text{C}$ に夫々設定し、プロセスにて第1のバッファ層を成長後、成長温度を下げて第2のバッファ層を成長することを推奨する。窒化物系化合物半導体の成長温度を $500^{\circ}\text{C}$ 前後迄下げていくと、六方晶系の結晶粒とともに立方晶系の結晶粒が生成する。このため、上述の第2バッファ層の再結晶工程において、立方晶系の結晶粒を核とした単結晶化現象が窒化物系化合物半導体の単結晶化（六方晶系）の過程で新たな結晶欠陥を形成する問題が危惧される。しかし、本発明者が調べた限りでは、この問題の出現は認められなかった。これは、第2バッファ層の緩やかな再結晶工程において、立方晶系の結晶粒は六方晶系の結晶粒を核とした単結晶に吸収されて消滅するためと考えられる。

【0023】再び、本発明の概要説明に戻る。

【0024】次に、第3、第4および第5の手段である $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_y\text{N}$ 窒化物系化合物半導体を用いて発光ダイオードまたはレーザ素子構造を形成することは、紫外領域から可視領域の発光を実現するためである。即ち、上述のように結晶基体上に少なくとも2層のバッファ層を形成して、この上に窒化物系化合物半導体結晶の多層膜（少なくとも2層の窒化物系化合物半導体層）を成長すると、従来SiC基板を利用しても $10^8 \text{ cm}^{-3}$ 未満には低減できないとされていた窒化物系化合物半導体結晶の転位の密度を $10^6 \text{ cm}^{-3}$ 以下に低減できる。このため、多層膜のバンドギャッププロファイル（積層方向に対するバンドギャップの増減）を適宜設定することで、窒化物系化合物半導体の多層膜からなる発光ダイオードやレーザ・ダイオード等の半導体発光素子を構成することができる。

【0025】発光領域を構成する窒化物系化合物半導体結晶の転位密度の低減により、この発光領域に動作電流として注入された電子や正孔が転位による格子欠陥部分で損失されず、確実に再結合を行って発光できる。発光領域は、p型、n型、又はアンドープのいずれで形成しても支障なく、多層構造を以てpn又はpin接合を形成してもよい。また、レーザ光を発振させる共振器構造（ファブリ・ペロー型、分布帰還型、分布ブラッグ反射型等）を本発明の多層バッファ層上に成長させた窒化物系化合物半導体結晶の多層膜（少なくとも2層の窒化物系化合物半導体層からなる積層構造内）に形成する場合、共振器内の導波領域が転位密度 $10^6 \text{ cm}^{-3}$ 以下の窒化物系化合物半導体結晶で構成されるため、誘導放出の効率も格段に向上する。

【0026】なお、以上に説明した本発明の第1手段に対するバッファ層構成に関し、この欄では半導体発光素子の製造プロセス段階での非晶質層としての特徴を主に

記したが、当該半導体発光素子を完成させた段階においては、上述の多層構造のバッファ層は略単結晶層の様相を呈する（即ち、各バッファ層に存在する結晶粒の大きさや成長温度の特徴を見出すことはできない）。そこで、第1手段に基づき上述の第3乃至第5手段の半導体発光素子を完成した段階での多層構造バッファ層の構成的な特徴は、後述の発明の実施の形態において実施例のまとめとして説明する。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の多層膜構造から成るバッファ層を用いて作製した窒化物系化合物半導体発光素子の望ましき実施の形態を、発光ダイオード及び半導体レーザ素子の実施例とその関連図面を参照して具体的に説明する。

【0028】＜実施例1＞はじめに、本発明の第1の実施例である窒化物系化合物半導体発光ダイオードについて図1及び図2を参照して説明する。

【0029】本実施例において、III族元素の原料として有機金属であるトリメチルガリウム、トリメチルアルミニウムおよびV族元素の原料としてアンモニアガスをを用いた。有機金属気相成長法を用いて、(0001)面サファイア基板1上に成長温度 $600^{\circ}\text{C}$ にて第1のGaNバッファ層（厚さ $10 \text{ nm}$ ）2、次に成長温度 $500^{\circ}\text{C}$ にて第2のバッファ層3（厚さ $10 \text{ nm}$ ）を堆積し多層膜構造とした。ここで、多層膜バッファ層の合計厚さが $20 \text{ nm}$ であれば3層、4層、5層等でも構わない。

【0030】次に、アンモニアガスと水素との混合ガス雰囲気中で温度 $1000^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、バッファ層2、3の再結晶化を行った。この多層膜バッファ層の再結晶化の後に、温度 $1000^{\circ}\text{C}$ で以下に示す窒化物系化合物半導体多層構造を成長した。まず、再結晶化したGaN多層膜バッファ層2、3上に、n-GaNコンタクト層（厚さ $4 \mu\text{m}$ 、 $n=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）4、n-GaNクラッド層（厚さ $2.5 \mu\text{m}$ 、 $n=1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）5、Znドープ $\text{Ga}_{0.9}\text{In}_{0.1}$ 活性層（厚さ $0.05 \mu\text{m}$ 、 $p=1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）6、p-GaNクラッド層（厚さ $1.5 \mu\text{m}$ 、 $p=8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ）7、およびp-GaNコンタクト層（厚さ $0.5 \mu\text{m}$ 、 $n=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）8を順次成長した。その後、熱CVD法およびホトリソグラフィ技術によりp-GaNコンタクト層8上にエッチングマスクを形成後、ドライエッチング技術を用いて、n-GaNコンタクト層4の一部までエッチングを行った。この際のエッチングはウェット、RIE、RIE、イオンミリング等、方法は問わない。その後、酸化膜およびホトリソグラフィ技術を用いて、電子ビーム蒸着法およびリフトオフによってp側電極9、n側電極10を形成後、チップ化した。

【0031】図1に作製した窒化物系化合物半導体による発光ダイオード素子構造を示す。この発光ダイオード素子において、電流注入を行ったところ、強い自然放出

発光を確認した。その発光スペクトルは、電流値20mAにおいて波長440nmであった。比較のために、従来技術である単膜のバッファ層を用いて2段階成長法により作製した同様な構造の発光ダイオード素子と比べた場合、その発光強度は本発明により作製した素子が1桁強いものであった。

【0032】図2に、本実施例である多層膜バッファ層上16と、従来技術である単膜のバッファ層上17に温度1000度にて成長したGa<sub>0.8</sub>N<sub>0.2</sub>エピタキシャル膜におけるX線回折半値幅の膜厚依存性を示す。単膜バッファ層上17に比べ、多層膜バッファ層上16では、その半値幅が低減されているのが分かる。これは、多層膜バッファ層上16の表面平坦性が改善されたために、成長した窒化物系化合物半導体層の格子面間隔の均一性が向上したことを示している。つまり、本実施例1で作製した窒化物系化合物半導体エピタキシャル膜では、結晶の配向性が向上することによって従来技術よりも光散乱損出が低減された結果、強い発光を得ることが出来る。

【0033】＜実施例2＞次に本発明の第2の実施例である窒化物系化合物半導体レーザ素子の作製について図3を用いて説明する。実施例1と同様に有機金属気相成長法によって順次、レーザ用ダブルヘテロ多層構造を成長した。まず、サファイア基板1上に第1および第2のバッファ層から成るGa<sub>0.8</sub>N<sub>0.2</sub>バッファ層2、3（厚さそれぞれ10nm）上に、n-GaNコンタクト層（厚さ4μm、 $n=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）4、n-GaNクラッド層（厚さ2.5μm、 $n=1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）5、アンドープ多重量子井戸構造活性層（井戸層Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N、厚さ2nm、障壁層Ga<sub>0.8</sub>N、厚さ4nm）11、p-GaNクラッド層（厚さ1.5μm、 $p=8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ）7を順次再成長した。その後、熱CVD法およびホトリソグラフィ技術により、p-GaNクラッド層上に幅5μmのストライプエッチングマスクを形成後、ドライエッチング技術を用いてp-GaNクラッド層7を0.3μm残すまでエッチングを行い導波路構造12を形成した。さらに、このエッチングマスクを選択成長用マスクとしてn-GaN電流狭窄層（厚さ1μm、 $n=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）13を選択成長した。その後、エッチングマスクを除去し、p-GaNコンタクト層（厚さ0.5μm、 $p=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）8にて埋込成長を行った。そして、実施例1と同様に、n-GaNコンタクト層4の一部までエッチングを行い、p側電極9およびn側電極10を形成後、劈開法によって共振器を形成しチップとした。最後に、素子の劈開面に低反射膜14と高反射膜15をスパッタ法により形成した。図3に本発明の第2の実施例であるレーザダイオード素子構造を示す。

【0034】このレーザ素子に電流注入を行ったところ、電流値20mA時にはピーク波長430nmの強い自然放光が見られた。さらに、注入電流量を増加して

いくと、自然放光強度は更に強くなり、その半値幅も狭く変化した。そして、電流値50mAで誘導放光が見られはじめ、その時の発振波長は420nmであった。これに対し、同様な素子構造を従来の2段階成長法により成長した素子構造において、電流注入を行ったところ誘導放光は見られなかった。これは、低温で成長した単膜バッファ層の表面平坦性が低いために、成長した窒化物系化合物半導体層の結晶配向性が乱れ結晶内部の光散乱損出が増大したためである。また、これらの結晶中の欠陥密度を透過電子顕微鏡観察により評価したところ、従来の単膜バッファ層を用いた2段階法で成長した試料では約 $10^9 \text{ cm}^{-3}$ もの転位が観察されたのに対し、本実施例で成長した多層膜バッファ層を用いた試料では約 $10^5 \text{ cm}^{-3}$ まで低減された。このように本発明では、バッファ層の多層膜化によって、成長した窒化物系化合物半導体層の結晶欠陥密度も低減することが出来る。

【0035】＜実施例のまとめ＞上述の実施例1及び2で説明したバッファ層に関し、半導体発光素子の完成時のイメージの一例を図4に模式的に示す。図4は、サファイア基板（結晶基体）1上に第1のバッファ層たるGa<sub>0.8</sub>N<sub>0.2</sub>層2、第2のバッファ層たるGa<sub>0.8</sub>N<sub>0.2</sub>層3、n-GaNコンタクト層4をこの順で積層したものである。また、各Ga<sub>0.8</sub>N<sub>0.2</sub>層2～4に示された縦方向に延びる線は、転位を示す。特に六方晶系の結晶基体の主面として、（0001）面上に窒化物系化合物半導体結晶を成長させたとき、結晶基体のc軸方向、（0001）主面に直交する方向に転位が生じる。

【0036】プロセス条件による違いはあるものの、本発明の多層膜バッファ層を採用した半導体光素子においては、結晶基体上に形成された第1のバッファ層2に対し第2のバッファ層3中に存在する転位の密度が低いことが特徴として現れる。この特徴は、例えば透過型電子顕微鏡による観察により確かめることができ、転位密度は概ね界面18を境に変化していることが多い。プロセス条件によって界面18は不明瞭となることもあるが、転位密度の異なる2つの領域からなる半導体層が結晶基体1上に形成されることには変わりない。第1のバッファ層2と第2のバッファ層上に形成される窒化物系化合物半導体層4との転位密度の違いの一例としては、前者が $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ 以上、後者が $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ （望ましい例で、 $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ）以下で、第2のバッファ層3の転位密度は両者の中間値となる。界面18は、前述のように第1のバッファ層上面に凹凸が形成されることを強調して示したが、実際の凹凸は図4の態様と異なることもあり得る。

【0037】第1バッファ層2及び第2バッファ層3からなるバッファ層全体の厚みもは、上述のようにバッファ層が非晶質状態で形成された後、単結晶化を要するため、次の点に配慮して設定しなければならない。まず、



薄すぎると再結晶工程においてバッファ層自体が分解する問題が生じる。このため、窒化物系化合物半導体層4を成長させる基体たるバッファ層が消失し、所望の半導体発光素子形成が不可能になる。一方、厚すぎると再結晶工程に時間が掛かりすぎる。上述の説明で、第2のバッファ層の再結晶工程の所要時間を第1バッファ層に対して延ばす利点を説明したが、遅延時間の程度が大きくなるとその間に第2バッファ層上に形成される窒化物系化合物半導体層4の厚みも増し、これを支える強度の面からバッファ層内に非晶質領域が残存することがマイナスの効果をもたらす。このような問題に配慮し、バッファ層全体の厚み $t$ を設定する必要がある。

【0038】厚み設定の一つの例としては、第2バッファ層上に形成せんとする窒化物系化合物半導体層4の厚み $t_4$ に対して $t$ を小さくすることにある。即ち、 $t > t_4$ となると、窒化物系化合物半導体層4の成長が終了しても、第2バッファ層内に非晶質領域が残存する可能性が高いからである。もう一つの例として、 $20\text{nm} \leq t \leq 30\text{nm}$ とすることである。この範囲は、実験的に求めた望ましき値である。しかし、 $t$ の設定は本質的には上述の問題を回避することにあるため、プロセス条件の改善等により当該要件を満足するなら、 $t$ が以上に例示した条件から多少ずれても本発明の実施を阻むものではない。なお、バッファ層を $n$ 層( $n > 2$ )で構成する場合は、 $t$ は $n$ 層分の合計の厚みとして設定される。また、バッファ層全体の膜厚に対する第1及び第2の膜厚配分に関して、上記実施例では均等配分の例を示したが、厚み配分は均等とすることに限定されず、本発明の実施により所望する効果に応じて適宜配分を変えても支障ない。

【0039】以上の説明に基づき、本発明の多層膜バッファ層採用により実現された半導体発光素子の特徴を、完成された素子のイメージで記述すれば、結晶基体1上に第1の窒化物系化合物半導体層2(転位密度 $D_1$ )、第2の窒化物系化合物半導体層3(転位密度 $D_2$ )、第3の窒化物系化合物半導体層4(転位密度 $D_3$ )をこの順で積層した領域を含み、各窒化物系化合物半導体層に存在する転位密度 $D_n$ は、 $D_1 > D_2 > D_3$ なる関係を有する構成(いわば、階段状に転位密度が減少する積層構造)となる。また、別の観点から捉えられる特徴は、結晶基体1上に形成された窒化物系化合物半導体からなる半導体領域2、3と当該半導体領域上に形成された窒化物系化合物半導体層4を含めて構成され、上記半導体領域の結晶基体との接合界面に接する部分における転位密度は当該半導体領域の上記窒化物系化合物半導体層に接する部分における転位密度より高い構成となる。前者の構成において第2及び第3の窒化物系化合物半導体層3、4間に更なる窒化物系化合物半導体層(転位密度 $D_F$ )を1層以上介在させてもよく、この場合、 $D_2 > D_F > D_3$ とすることが望ましい。なお、上述の窒化物系化

合物半導体からなる半導体領域は、その領域内に更なる窒化物系化合物半導体層(バッファ層)が存在する態様を含めるものである。

【0040】このセクションにおいて、サファイア基板1を結晶基体、第1のバッファ層たるGa<sub>2</sub>N層2を第1の窒化物系化合物半導体層、第2のバッファ層たるGa<sub>2</sub>N層3を第2の窒化物系化合物半導体層(又は、第1の窒化物系化合物半導体層と纏めて窒化物系化合物半導体からなる半導体領域)、 $n$ -Ga<sub>2</sub>Nコンタクト層4を第3の窒化物系化合物半導体層(又は、窒化物系化合物半導体層)と言い換えた根拠は次のとおりである。結晶基体に関しては、サファイア基板に限らず、例えば酸化亜鉛や炭化珪素等の基板材料の利用や、これら基板材料上にエピタキシャル成長された結晶層の利用も本発明の実施を阻むものでないからである。また、いずれののバッファ層及びにその上に形成される窒化物系化合物半導体層に関しては、Ga<sub>2</sub>Nに限らず、例えばAlN、Ga<sub>2</sub>NAs等の本来の(固有の)結晶構造として六方晶系の結晶構造を有する組成の窒化物系化合物半導体を利用して本発明の実施を阻むものでないからである。これらの材料系の置き換えを行っても、多層膜バッファ層の転位密度分布は程度の差こそあれ、本質的な特徴には変化しないものである。

【0041】

【発明の効果】本発明である多層膜バッファ層を用いて、その表面状態を改善することで、再結晶化後の結晶核を高密度、且つ、均一に形成することができる。この結果、基板結晶に均一に配向した低欠陥の窒化物系化合物半導体エピタキシャル膜を成長することができる。故に、強い発光強度の窒化物半導体発光ダイオードおよび低閾値の半導体レーザ発振を容易に実現させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例である発光ダイオード素子構造図。

【図2】本発明である多層膜バッファ層上と、従来技術である単膜バッファ層上に夫々成長したGa<sub>2</sub>N膜におけるX線回折半値幅の膜厚依存性を示す図。

【図3】本発明の第2の実施例であるレーザダイオード素子構造図。

【図4】本発明の実施例による多層膜バッファ層の転位密度分布を示す模式図。

【符号の説明】

1…サファイア基板、2…第1バッファ層、3…第2バッファ層、4… $n$ -Ga<sub>2</sub>Nコンタクト層、5… $n$ -Ga<sub>2</sub>Nクラッド層、6…Zn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ドープGa<sub>2</sub>In<sub>2</sub>N活性層、7… $p$ -Ga<sub>2</sub>Nクラッド層、8… $p$ -Ga<sub>2</sub>Nコンタクト層、9… $p$ 側電極、10… $n$ 側電極、11…多重量子井戸活性層、12…導波路構造、13… $n$ -Ga<sub>2</sub>N電流狭窄層、14…前方低反射膜、15…後方高反射膜、16…

13

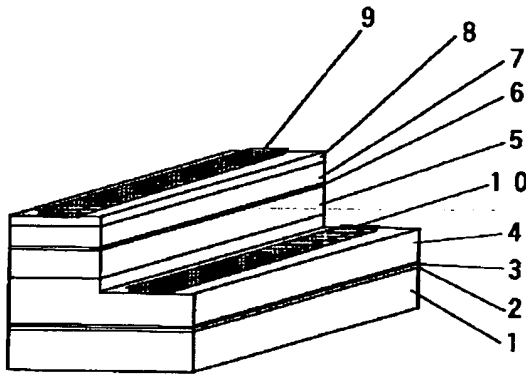
多層膜バッファ層上に成長したGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>膜のX線半値幅の膜厚依存性を示すグラフ、1-7…単膜バッファ層上に成

14

長したGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>膜のX線半値幅の膜厚依存性を示すグラフ。

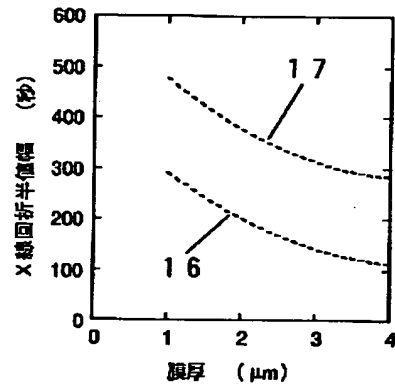
【図1】

図1



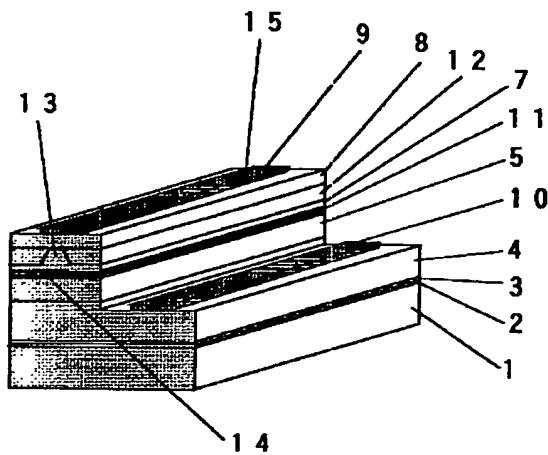
【図2】

図2



【図3】

図3



【図4】

図4

